

SPRACOVANIE SILUMÍNU SO ZVÝŠENÝM OBSAHOM ŽELEZA

METALLURGICAL PROCESSING OF ALUMINIUM AL-SI ALLOY WHIT INCREASED IRON CONTENT

M. POKUSOVÁ¹, M. MURGAŠ², P. TEHLÁR³, S. MIHÁL⁴, Ľ. ČAPLOVIČ⁵

ABSTRACT: The paper presents the results of the research focused on processing of the model aluminium Al-Si alloy, having the increased iron content of 1.75 wt.%. The physical-metallurgical method was developed to eliminate the undesirable effect of the phase containing the iron Al_5FeSi on the mechanical properties of the castings' material using the modification by strontium, sodium and tellurium.

KEY WORDS: foundry Al-Si alloy, iron content, metallurgical processing, sodium, tellurium, strontium

1 ÚVOD

Zlievarenstvo hliníkových zliatin sa v súčasnosti nachádza v štádiu, keď veľký podiel materiálu na výrobu odliatkov sa vracia z opravárenských firiem a zo separovaného zberu v podobe zlomkoviny. Táto vnáša do taveniny veľké množstvo nekovových vtŕsenín a nežiaduce prímesové kovy, čím sa podstatne zhoršujú mechanické vlastnosti odliatkov. U najčastejšie používaného materiálu odliatkov na báze Al, u silumínov osobitne negatívne vplyva na ich mechanické vlastnosti prítomnosť železa, ktoré nie je možné ekonomicky prijateľným spôsobom odstrániť. Pri obsahu Fe vyššom ako 0.7 hm.% sa v štruktúre silumínov tvoria krehké a tvrdé dvoj- a trojzložkové fázy obsahujúce Fe, z ktorých zvlášť negatívne pôsobí β -fáza Al_5FeSi . Má tvar dlhých masívnych ihlíc, ktoré výrazne znižujú pevnosť a ťažnosť, a zhoršujú obrobitelnosť materiálu. Na modifikáciu fázy Al_5FeSi na menej nepriaznivý tvar sa v praxi využíva legovanie transcendentnými kovmi (Mn, Cr, Mo, Nb, Co), ale pri obsahu Fe nad 0,7 hm.% už treba priviesť do zliatiny množstvo legúr, ktoré vedie ku zmene základných vlastností zliatiny [1, 2]. Z prác [1, 2, 3] je známe, že modifikačný vplyv na morfológiu β -fázy Al_5FeSi alebo jej vlastnosti voči matrici vykazujú okrem prechodových kovov aj prvky ako S, Te a Se, ale aj Li, Na a Sr. Prednosťou síry a telúru je, že tieto prvky vstupujú prednostne do β -fázy, a iba vo veľmi malom množstve do hlavných zložiek silumínu [1]. Sodík a stroncium sú štandardne používané modifikátory silumínov a prisudzuje sa im ako povrchovo aktívnym látkam aj modifikačný vplyv na fázu Al_5FeSi .

Cieľom príspevku je prezentovanie informácií z experimentov vyhladávacieho charakteru o možnostiach spracovania silumínu, kontaminovaného železom do obsahu 1,75 hm.% aplikáciou telúru, sodíka, stroncia a solí s rafinačným a modifikačným účinkom.

¹ Doc. Ing. Marcela Pokusová, CSc. – Ministerstvo životného prostredia SR, nám. L. Štúra 1, 812 35 Bratislava

² Prof. Ing. Marián Murgaš, CSc. – Materiálovotechnologická fakulta STU, Paulínska 16, 917 24 Trnava

³ Ing. Pavol Tehlár – Ministerstvo životného prostredia SR, nám. L. Štúra 1, 812 35 Bratislava

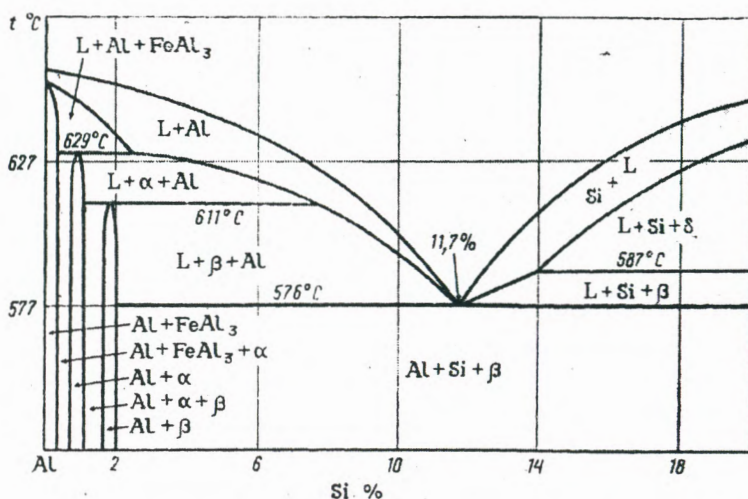
⁴ Ing. Stanislav Mihál – Materiálovotechnologická fakulta STU, Paulínska 16, 917 24 Trnava

⁵ doc. Ing. Ľubomír Čaplovič, PhD. – Materiálovotechnologická fakulta STU, Paulínska 16, 917 24 Trnava

2 ELIMINOVANIE VPLYVU ŽELEZA V SILUMÍNOCH

Pri tuhnutí silumínov obsahujúcich 0,75% Fe vzniká viacero dvoj- a trojzložkových fáz v súlade s rovnovážnym diagramom systému Al-Si-Fe s obsahom 0,75% Fe. Z fázového diagramu, ktorý je znázornený na obr. 1 [3] vidieť, že v štruktúre popri základných zložkách Al a Si sa bude nachádzať aj fáza Al_3FeSi . Fáza $\beta\text{-Al}_3\text{FeSi}$ má tvar dlhých masívnych ihlíc, ktoré výrazne znižujú pevnosť a ťažnosť, a zhoršujú obrobiteľnosť materiálu. Ich konfigurácia do priaznivejších polyedrických útvarov sa v praxi obvykle upravuje legovaním transcendentnými kovmi (Mn, Cr, Mo, Nb, Co). Najčastejšie sa využíva Mn, ktorý je obvyklou charakteristickou zložkou silumínov. Množstvo Mn musí mierne prevyšovať obsah Fe a spoločne tvoria fázu $(\text{MnFe})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$, ktorá pri sumárneho obsahu $\text{Mn} + \text{Fe} < 0,8\%$ má charakteristický tvar nepravidelných tyčínok tzv. „čínskeho písma“. Pri obsahu $\text{Mn} + \text{Fe} > 0,8\%$ táto fáza má tvar pravidelných hexagonálnych útvarov. Obe morfológie fázy $(\text{MnFe})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ veľmi málo vplyvajú na plastické vlastnosti silumínov typu AlSi10 , napriek tomu modifikačný účinok Mn a ďalších transcendentných kovov je nízky a pri vyšších obsahoch Fe než 0,7% by už bolo treba priviesť do zliatiny veľké množstvo legúr, ktoré by už viedlo ku zmene základných vlastností zliatiny. Okrem toho vysoký obsah transcendentných kovov by bol prekážkou pri ďalšom spracovaní vratných materiálov.

Modifikáciu tvaru nežiadúcej fázy je vo všeobecnosti možné riešiť buď fyzikálno-metalurgickým zásahom do kinetiky jej tvorby a rastu, alebo prísadou prvkov, ktoré budú do tejto fázy prednostne vstupovať a vyvolajú zmenu jej tvaru na menej nepriaznivý. Vhodné podmienky ponúkajú špecifické vlastnosti Al bázy, ako veľmi nízka rozpustnosť mnohých vhodných aktívnych prvkov v tuhej ako aj v tekutej fáze, a tvorba chemických zlúčenín, ktoré obvykle predstavujú pravú stranu binárnych diagramov. Práce boli preto zamerané na výber prvku, ktorý by v stopových množstvách vyvolal zmenu tvaru železo obsahujúcich fáz a pritom nemal negatívny vplyv na základnú zliatinu. Výsledky experimentov ukázali, že prítomnosť už veľmi malých množstiev prvkov 6. skupiny, síry, selénu alebo telúru, spôsobuje kryštalizáciu fázy Al_3FeSi do kratších ihlicovitých alebo až polyedrických útvarov [1]. Mimoriadne priaznivý modifikačný efekt sa dosiahol pri obsahu 0,03% S. Výsledky experimentov ukázali, že prítomnosť 0,1% S alebo 0,2% Te už úplne potlačí tvorbu ihlicovitých útvarov a spôsobuje kryštalizáciu fázy Al_3FeSi do polyedrických útvarov.



Obr. 1 Fázový diagram Al-Fe-Si pri 0,7% Fe: α - Fe_2SiAl_8 , β - FeSiAl_5 , δ - FeSi_2Al_4

V práci [1] bol opísaný postup založený na modifikácii sírou a doplnkovo soľou, ktorý viedol ku ďalšiemu výraznému zlepšeniu mechanických vlastností šrotového silumínu typu AK9 a to aj v priemyselných podmienkach. Najväčším problémom pri modifikovaní sírou bolo vnesenie síry do taveniny. V praxi sa ukázalo, že technicky najvhodnejším postupom je elektrolytické vylučovanie síry do tekutého silumínu, čo si však vyžaduje samostatné technologické zariadenie, ktoré by

pracovalo kontinuálne alebo so spracovaním v dávkach, ako je to v súčasnosti obvyklé v priemyselných podmienkach. Telúr je ekologicky, ale aj aplikačne výhodnejší pre svoje fyzikálne vlastnosti (hustota $6,24 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, teplota tavenia 723 K a bod varu 1262 K, kým síra má hustotu $2 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ a bod varu 717 K). Zo širokého spektra možností úpravy vlastností železom kontaminovaného silumínu autori príspevku zvolili overovanie vplyvu metalurgického spracovania modelovej zliatiny Al-Si-Fe soľou Schäffer AB6, sodíkom, telúrom a stronciom a tiež kombinovaným spracovaním soľou, telúrom so sodíkom a telúrom so stronciom.

3 EXPERIMENTÁLNE PRÁCE

Ku experimentálnym prácam autori použili priemyselný silumín STN 42 4330 so zložením podľa atestu výrobcu (hm. %) Si 12.89, Cu 0.03, Mn 0.18, Zn 0.0009, Fe 0.3, Ti 0.12, Mg 0.04. Tento materiál bol vybraný z viac dodávok, pričom hlavnou požiadavkou bolo, aby obsah prvkov ako Mg, Cu, Zn, Ti bol dostatočne hlboko pod hranicou, kedy sa dokážu podieľať na substitučnom alebo precipitačnom spevnení matričnej Al-fázy. Na vnesenie Fe sa použila predzliatina EN 575 - AlFe10 so zložením (hm.%) 0.22 Si, 10.71 Fe, 0.03 Cu, 0.06 Mn, 0.008 Mg, 0.03 Zn, 0.06 Ti, ktorá sa používa na legovanie železom tlakovo liatych Al zliatin. Pridaním 17 hm.% predzliatiny AlFe10 do daného silumínu sa pripravil experimentálny materiál s obsahom Fe cca 1,75% a Si okolo 9%.

Obsahová náplň experimentálnych prác bola postavená tak, aby poskytla prvý obraz o možnostiach spracovania základného systému AlSi9 s 1,75% Fe odstupňovaným obsahom sodíka, stroncia a telúru, ďalej ich kombináciou a to taveniny modifikačne spracovanej 0,06 hm.% Sr súčasne s odstupňovaným obsahom Te, a spracovanej 0,05 hm.% Na s odstupňovaným obsahom Te. Kritériom účinnosti metalurgického spracovania boli výsledky ťahových skúšok štandardných teliesok s priemerom drieku $\varnothing 10 \text{ mm}$ odliatych na hotovo do ST-FE zmesi po 8 kusov vo forme. Hmotnosť kovu vo forme sa pohybovala okolo 1,1 kg a tavby sa uskutočnili v dávkach po cca 1,3 kg v elektrickej odporovej peci LK 312.0 predohriatej na teplotu 850°C. Dĺžka trvania tavby 45 minút bola daná dobou rozpúšťania predzliatiny AlFe10. Z taveniny bez akéhokoľvek metalurgického spracovania iba s rafináciou odstátím po dobu 7 minút po vybratí z pece sa odliala forma s porovnávacími telieskami (tavba E). U ďalších taviieb bola tavenina po vybratí z pece spracovaná rafinačnou soľou Schäffer AB6 v množstve 0,1 hm.% (cca 1,3 g), po minúte pôsobenia soli a očistení hladiny sa pre jednotlivé skupiny taviieb vsadili prídavky (hm.%):

- tavby s 0,02% Na (N2) – 0,035% Na (N3) – 0,05% Na (N5),
- tavby s 0,02% Sr (S2) – 0,04% Sr (S4) – 0,06% Sr (S6),
- tavby s 0,05% Te (T5) – 0,075% Te (T7) – 0,1% Te (T10),
- tavby s 0,05% Na + 0,05% Te (NT5); 0,05% Na + 0,075% Te (NT7); 0,05% Na + 0,1% Te (NT10),
- tavby s 0,06% Sr + 0,05% Te (ST5); 0,06% Sr + 0,075% Te (ST7); 0,06% Sr + 0,1% Te (ST10).

Po vsadení prísady a odstátí 6 minút sa očistila hladina taveniny a pri teplote cca 640°C sa pristúpilo k odlievaniu. Celkove sa pripravilo 16 taviieb, z ktorých sa odlialo po 8 skúšobných teliesok a z nich vždy jedna štvorica z každej tavby sa podrobila tepelnému spracovaniu. Cieľom tepelného spracovania bolo overenie možných dôsledkov rozpúšťacieho žihania hlavne na fázu Al_5FeSi modifikovanú očakávanou prítomnosťou telúru alebo dôsledkom spracovania sodíkom prípadne stronciom vzhľadom na to, že vplyv na základné fázy daného silumínu sa neočakával. Telieska určené ku skúškam v stave po tepelnom spracovaní sa ihneď po odliatí podrobili rozpúšťaciemu žihaniu pri teplote $530 \pm 5^\circ\text{C}$ s výdržou 3 hodiny s rýchlym ochladením vo vodnom kúpeli s teplotou $20 \pm 5^\circ\text{C}$, a umelému starnutiu pri teplote $180 \pm 5^\circ\text{C}$ s výdržou 9 hodín. Skúške ťahom sa podrobili telieska v stave po odliatí a po tepelnom spracovaní, na univerzálnom trhacom stroji EU 40. Zistené stredné hodnoty R_m a A_5 teliesok v stave po odliatí a hodnoty R_{mTS} a A_{5TS} po tepelnom spracovaní sú spolu s údajmi o metalurgickom spracovaní uvedené v Tabuľke 1.

4 METALOGRAFICKÉ SKÚŠKY A DISKUSIA VÝSLEDKOV

Z hodnôt mechanických vlastností uvedených v Tabuľke 1 je vidieť, že všetky overované spôsoby metalurgického spracovania viedli ku zvýšeniu pevnosti a niektoré aj ťažnosti. Zo skúšobných teliesok vyrobených z jednotlivých materiálov sa vybrali vzorky pre metalografické skúšky. Mikroštruktúra porovnávacieho materiálu (tavba E) v stave po odliatí, uvedená na obr. 2a, je charakteristická pre podeutektický silumín s obsahom 1,75% Fe. Je dendritická s tyčinkovitými útvarmi eutektického Si v Al matrici a masívnymi ihlicami fázy Al_3FeSi , ktoré prechádzajú naprieč viacerými dendritmi. So stúpaním množstva vsadeného sodíka sa zvyšovali hodnoty R_m a A5, pričom najvyššie hodnoty R_m 156 MPa a A5 2,6% sa dosiahli v liatom stave po aplikovaní 0,05% sodíka. Modifikovanie 0,05% Na viedlo ku tvorbe charakteristického eutektika s veľmi jemnými útvarmi kremíka, a čo je významné, výrazne sa zmenila morfológia fázy Al_3FeSi z hrubých útvarov na jemné a podstatne kratšie (obr. 2c). Takýto charakter mikroštruktúry je v súlade s dobrými mechanickými vlastnosťami materiálu z tavby N5 a možno ho pripísať zvýšeniu povrchového napätia a začatiu tuhnutia so známym výrazným podchladením po spracovaní Na [2].

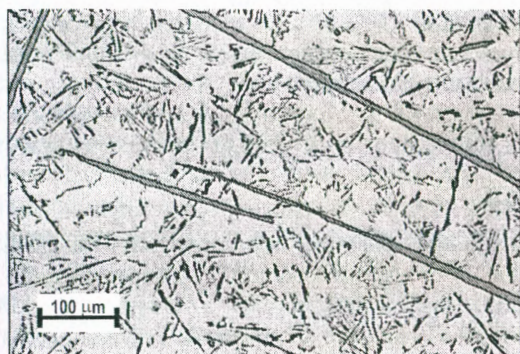
Tabuľka 1 Spôsob spracovania a stredné hodnoty mechanických vlastností materiálu AlSi9Fe1.75

| Tavba | R_m [MPa] | A5 [%] | R_{mTS} [MPa] | A5 _{TS} [%] | Na [hm.%] | Sr [hm.%] | Te [hm.%] |
|-------|----------------|-----------|--------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|
| E | 99 | 1,6 | 115 | 1,87 | — | — | — |
| T5 | 124 | 1,7 | 134 | 1,15 | — | — | 0,05 |
| T7 | 111 | 1,25 | 117 | 1,74 | — | — | 0,075 |
| T10 | 143 | 1,22 | 142 | 1,35 | — | — | 0,1 |
| N2 | 127 | 0,6 | 133 | 1,45 | 0,02 | — | — |
| N3 | 132 | 2,4 | 132 | 2,1 | 0,035 | — | — |
| N5 | 156 | 2,6 | 141 | 2,4 | 0,05 | — | — |
| NT5 | 104 | 1,27 | 107 | 2,2 | 0,05 | — | 0,05 |
| NT7 | 123 | 1,1 | 114 | 2,8 | 0,05 | — | 0,075 |
| NT10 | 152 | 2,24 | 156 | 2,1 | 0,05 | — | 0,1 |
| S2 | 108 | 1,5 | 127 | 1,85 | — | 0,02 | — |
| S4 | 113 | 1,2 | 106 | 2 | — | 0,04 | — |
| S6 | 124 | 1,8 | 127 | 0,8 | — | 0,06 | — |
| ST5 | 100 | 1,2 | 116 | 1,9 | — | 0,06 | 0,05 |
| ST7 | 112 | 1,9 | 124 | 1,3 | — | 0,06 | 0,075 |
| ST10 | 118 | 1,7 | 122 | 2 | — | 0,06 | 0,1 |

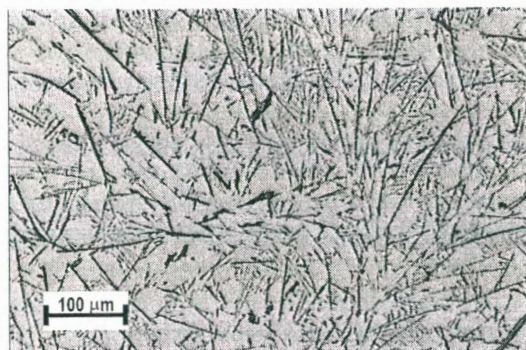
Podobne sa prejavilo aj spracovanie Sr, ale iba s podstatne menej výrazným zjemnením fázy Al_3FeSi (obr. 2e), čo sa dá pripísať známemu nižšiemu podchladeniu pri tuhnutí po spracovaní Sr v porovnaní s Na [2]. Spracovanie 0,1% Te v tavbe T10 vyvolalo výrazné zjemnenie a zmenu morfológie pôvodnej ihlicovej fázy Al_3FeSi (obr. 2b), keď morfológia základných zložiek silumínu – Al a eutektika, bola blízka porovnávaciemu materiálu na obr. 2a. Materiál z tavby T10 dosiahol síce pevnosť 143 MPa, ale ťažnosť vyššiu než referenčný vykázal iba silumín spracovaný prídavkom 0,05% Te z tavby T5.

Súčasné spracovanie Na a Te v tavbe NT10 viedlo síce ku skráteniu útvarov fázy Al_3FeSi , ale aj ku zhrubnutiu eutektického Si. Obe zmeny, zjemnenie fázy Al_3FeSi a zhrubnutie eutektického Si, možno posudzovať ako protichodne vplývajúce na mechanické vlastnosti. Obe štruktúrne zložky eutektický Si a fáza Al_3FeSi majú veľmi podobnú morfológiu a odlíšiť ich možno farebným zviditeľnením pomocou vhodného leptadla. U silumínu súčasne spracovaného sodíkom a telúrom v tavbe NT10 zrejme má dominantný vplyv Te, lebo jeho štruktúra (obr. 2d) je morfológicky podstatne bližšia štruktúre silumínu spracovaného iba telúrom (T10) na obr. 2b. Súčasné spracovanie prísadou 0,05% Na a odstupňovaným obsahom Te ukázalo, že oba spôsoby spracovania sa neprejavili aditívne,

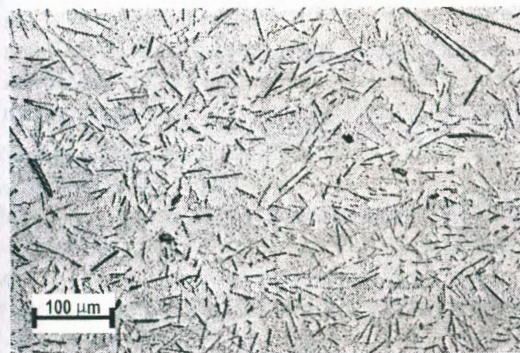
ale synergicky, keď vsadenie prísad 0,05% Te + 0,05% Na a tiež 0,075% Te + 0,05% Na do taveniny viedlo ku zreteľnému zhoršeniu mechanických vlastností v porovnaní so silumínom, ktorý bol spracovaný iba 0,05% Na v tavbe N4. Až po pridaní 0,1% Te do taveniny spracovanej 0,05% Na sa mechanické vlastnosti priblížili ku hodnotám, ktoré sa dosiahli u zliatiny modifikačne spracovanej 0,05% Na. Podobne sa prejavilo súčasné spracovanie prísadami Sr a Te, keď mechanické vlastnosti materiálu neprekročili úroveň dosahovanú po spracovaní buď samotným Te alebo samotným Sr. Nízke mechanické vlastnosti materiálu z tavby ST10 (pevnosť 118 MPa a ťažnosť 1,7%) sú v súlade so štruktúrou na obr. 2f, ktorá je charakteristická výskytom dlhých útvarov fázy Al_3FeSi a hrubých útvarov eutektického Si. Súčasné spracovanie Sr a Te je preto možné posudzovať ako nevhodné.



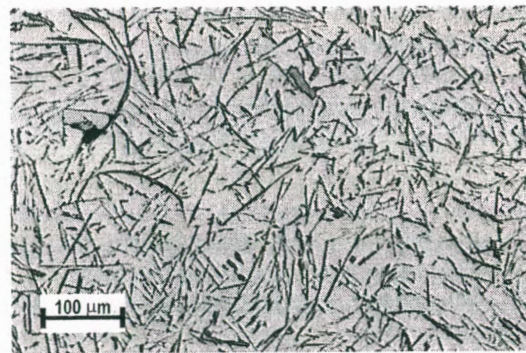
a) etalón (E)



b) 0.1% Te (T10)



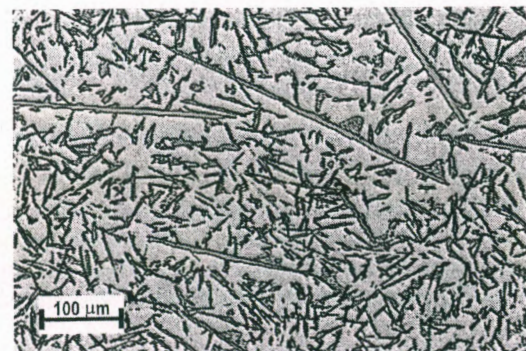
c) 0.05% Na (N5)



d) 0.05% Na + 0.1% Te (NT10)



e) 0.06% Sr (S6)



f) 0.1% Te + 0.06% Sr (ST10)

Obr. 2 Štruktúra materiálu Al-Si s obsahom 1.75 hm.% Fe rôzne metalurgicky spracovaného

Tepelné spracovanie silumínu spracovaného prídavkami Na, Te, Sr ako aj kombináciou Na + Te a Sr + Te nevyvolalo v porovnaní s liatym stavom výraznejšie zmeny mechanických vlastností, čo dovoľuje v súlade s fázovým diagramom na obr. 1 vysloviť predpoklad, že tepelné spracovanie u daného materiálu veľmi málo ovplyvňuje morfológiu fázy Al_3FeSi a jej správanie sa v matrici. Mikroanalýza štruktúrnych zložiek experimentálnych materiálov ukázala, že charakteristické ihlice železo obsahujúcej fázy zodpovedajú zloženiu fázy Al_3FeSi v etalónovom materiáli a v silumínoch metalurgicky spracovaných stronciom a sodíkom, pričom oba prvky, stroncium a sodík, sa nachádzali iba v matrici. Toto zistenie je v dobrej zhode s ich predpokladaným modifikačným pôsobením dôsledkom zvýšenia povrchového napätia. Tretí prísadový prvok, telúr, sa naopak v matrici vyskytoval iba v stopovom množstve, prevažne bol sústredený v ihlicovitých a tyčinkovitých útvaroch, v ktorých zastúpenie železa zodpovedalo skôr fáze $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}$ a v niektorých prípadoch aj fáze Al_3FeSi . V mikroštruktúre silumínov spracovaných telúrom sa však zistili aj úplne neobvyklé fázy s obsahom Fe iba okolo 14%, ktoré sú predmetom ďalšieho skúmania.

5 ZÁVER

Cieľom prezentovaných prác bolo overenie možnosti zlepšenia mechanických vlastností podeutektického silumínu AlSi9 s obsahom 1,75% Fe. Je dôležité pripomenúť, že experimentálny materiál neobsahoval prvky schopné vyvolať substitučné a precipitačné spěvnenie matrice a prezentované výsledky preto dokumentujú možnosti modifikačného ovplyvnenia fázy Al_3FeSi s minimálnym ovplyvnením vlastností základného systému Al-Si. Výsledky poukazujú na viac možných spôsobov spracovania silumínu kontaminového Fe na plnohodnotný alebo aspoň reálne použiteľný materiál. Dokumentujú možnosť spracovania alebo úpravy vlastností systému Al-Si s 1,75% Fe zásahom do morfológie fázy Al_3FeSi alebo jej správania sa v matrici prísadami Sr, Na a Te. Metalografické skúšky preukázali dobrú zhodu štruktúrnej charakteristiky so zistenými mechanickými vlastnosťami ako aj s pôvodnými očakávaniami vplyvu aplikácie telúru a modifikovania sodíkom a stronciom.

6 LITERATÚRA

- [1] Chudokormov, D.N. et al.: Slévárenství, 1988, roč. 36, č. 6.
- [2] Michna, Š. et al.: Encyklopedie hliníku. Prešov: Adin, s.r.o., 2005.
- [3] Mondolfo, L.F.: Aluminium Alloys: Structure and Properties. London-Boston: Butter Worths, 1976.